

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/022412 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01D 71/62,
H01M 8/10, B01D 67/00

Avenue, Berkeley heights, NJ 07927 (US). UENSAL, Oe-
mer [TR/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE). KIEFER,
Joachim [DE/DE]; Goethestrasse 34a, 65510 Idstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09629

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. August 2002 (29.08.2002)

(74) Anwalt: CELANESE VENTURES GMBH; Intellectual
Property Group, Industriepark Höchst, gEB. f. 821, 65926
FRANKFURT (US).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR,
MX, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 44 815.5 12. September 2001 (12.09.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US*): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926
Frankfurt (DE).

Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): CALUNDANN, Gor-
don [US/US]; 1275 Rock Avenue, North Plainfield, NJ
07060.(US). SANSONE, Michael, J. [US/US]; 73 Cornell

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/022412 A2

(54) Title: PROTON-CONDUCTING MEMBRANE AND THE USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: PROTONLEITENDE MEMBRAN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a novel proton-conducting polymer membrane based on polyazols. Said polymer membrane can be used in a variety of ways due to its outstanding chemical and thermal properties and is especially suitable as a polymer electrolyte membrane (PEM) for producing membrane electrode units for so-called PEM fuel cells.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für sogenannte PEM-Brennstoffzellen eignet.

B24

Beschreibung

Protonenleitende Membran und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymerelektrolytmembran auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (PBI) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure oder Diphenyl-isophthalsäure bzw. deren Estern in einer Festphasen-Polymerisation. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Anschließend wird das pulverförmige Präpolymer bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert und das gewünschte Polybenzimidazole erhalten.

Zur Herstellung von Polymerfolien wird das PBI in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt.

Protonenleitende, d.h. mit Säure dotierte Polyazol-Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind bereits bekannt. Die basischen Polyazol-Folien werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und wirken dann als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können derartige Polymerelektrolytmembranen - zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEE) verarbeitet - bei Dauerbetriebstemperaturen oberhalb 100°C insbesondere oberhalb 120°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese hohe Dauerbetriebstemperatur erlaubt es die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis zu erhöhen. Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas

deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Durch die Möglichkeit die Betriebstemperatur zu erhöhen, können deutlich höhere Konzentrationen an CO-Verunreinigungen dauerhaft toleriert werden.

Durch Einsatz von Polymer-Elektrolyt-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren kann zum einen auf die aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung teilweise verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbeladung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

Die bislang bekannten mit Säure dotierten Polymermembrane auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobilbereich- und der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung (Stationärbereich), sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern. Darüber hinaus haben die bislang bekannten Polymermembranen einen hohen Gehalt an Dimethylacetamid (DMAc), der mittels bekannter Trocknungsmethoden nicht vollständig entfernt werden kann. In der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 wird eine Polymermembran auf Basis von Polyazolen beschrieben, bei der die DMAc-Kontamination beseitigt wurde. Derartige Polymermembran zeigen zwar verbesserte mechanische Eigenschaften, hinsichtlich der spezifischen Leitfähigkeit werden jedoch 0,1 S/cm (bei 120°C) nicht überschritten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist mit Säure dotierte Polymermembranen auf Basis von Polyazolen bereitzustellen, die einerseits die anwendungstechnischen Vorteile der Polymermembran auf Basis von Polyazolen aufweisen und andererseits eine gesteigerte spezifische Leitfähigkeit, insbesondere bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100°C, aufweisen und zusätzliche ohne Brenngasbefeuchtung auskommen.

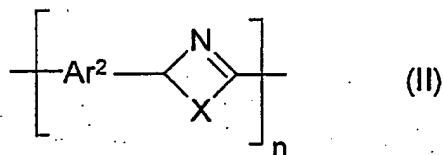
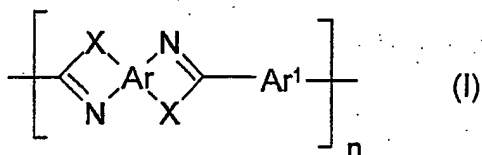
Wir haben nun gefunden, daß eine protonenleitende Membran auf Basis von Polyazolen erhalten werden kann, wenn das kommerziell erhältliche Polyazol-

Polymere in Polyphosphorsäure gelöst zur Herstellung der Membran eingesetzt wird. Bei dieser neuen Membran kann auf die in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 beschriebene spezielle Nachbehandlung verzichtet werden. Die dotierten Polymermembranen zeigen eine signifikant verbesserte Protonenleitfähigkeit, das nachträgliche dotieren der Folie entfällt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,
- B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C, vorzugsweise bis zu 350°C, insbesondere von bis zu 300°C,
- C) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einem Träger und
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Die in Schritt A) eingesetzten Polymere auf Basis von Polyazol enthalten wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)



worin

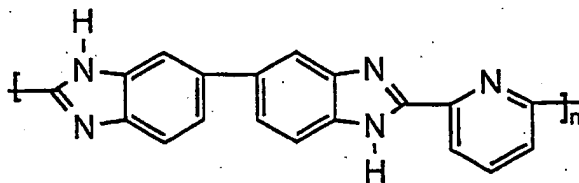
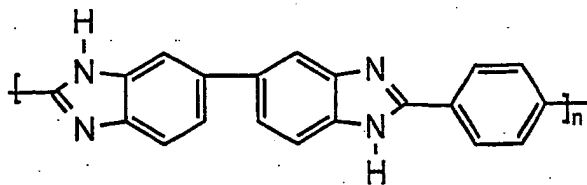
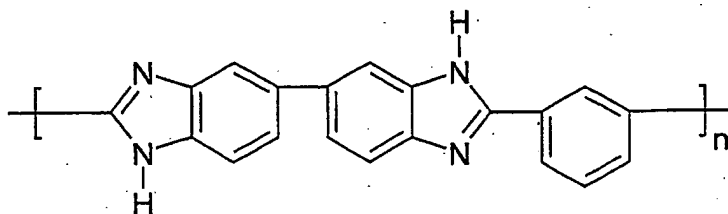
- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

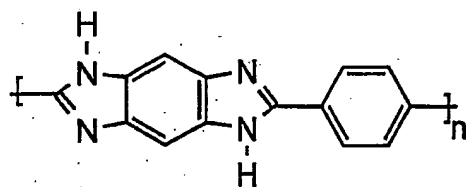
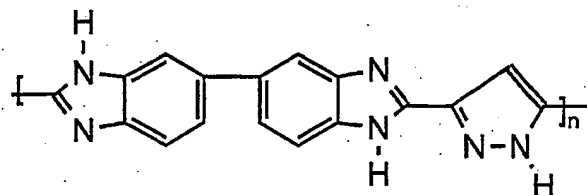
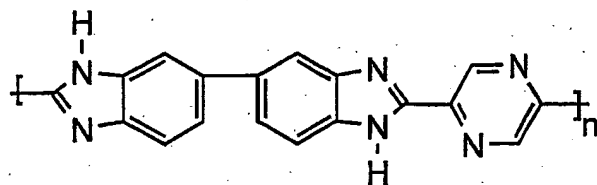
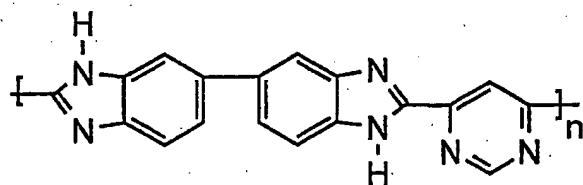
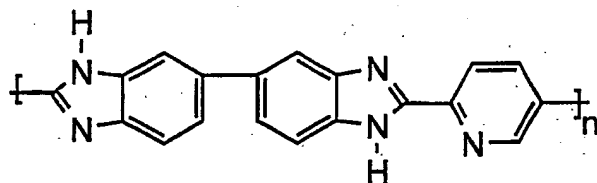
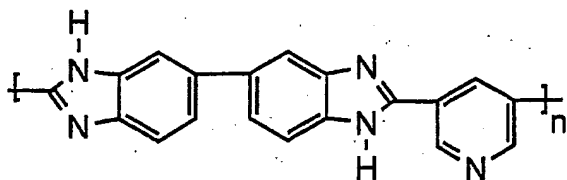
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

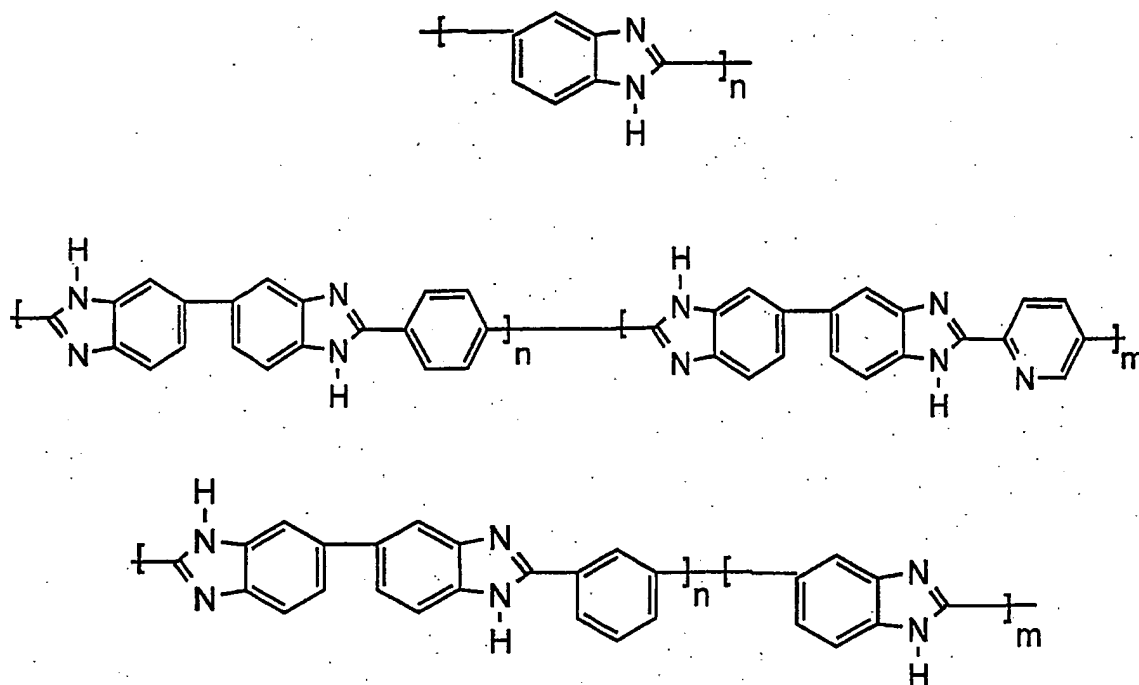
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

Die Anzahl der wiederkehrenden Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend ein oder mehrere wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:







wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Die eingesetzten Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 0,2 dl/g, vorzugsweise 0,2 bis 3 dl/g.

Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n > 1$) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als P_2O_5 (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung des Präpolymeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden.

Die in Schritt A) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis Polyphosphorsäure zu Polyazol-Polymer von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf.

Die Bildung der Polymermembran gemäß Schritt C) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln, Extrusion) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit verdünnter oder konzentrierter Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) und/oder Wasser versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden. Die Dicke beträgt zwischen 20 und 2000 μm , vorzugsweise zwischen 30 und 1500 μm , insbesondere zwischen 50 und 1200 μm . Die Temperatur der erwärmten Lösung beträgt bis zu 400°C, vorzugsweise zwischen 150 und 350°C, insbesondere zwischen 190 und 300°C.

Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Membran selbsttragend ist, so daß sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann (Schritt D).

Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser, verdünnter Phosphorsäure und/oder Wasserdampf. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Membran beiträgt.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung

einer Membran mit einer Dicke zwischen 15 und 400 μm , vorzugsweise zwischen 20 und 200 μm , insbesondere zwischen 20 und 150 μm , die selbsttragend ist.

Die in der Polyphosphorsäure vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen (z.B. Netzwerke des Polyazols mit der Polyphosphorsäure) führen zu einer geordneten Membranbildung, welche für die besonderen Eigenschaften der gebildeten Membran verantwortlich zeichnet.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann.

Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, Wasserdampf und/oder verdünnte Phosphorsäure gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran ist selbsttragend, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Umgebungsfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran einstellbar. Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Phosphorsäure als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholungseinheit der Formel (III), d.h. Polybenzimidazol) zwischen 10 und 35, insbesondere zwischen 12 und 20, bevorzugt. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich und führen zum Verlust der mechanischen Integrität.

Im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt D) kann die Membran durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -Strahlen. Die Strahlungs-dosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte Protonenleitfähigkeit.

Diese beträgt bei Temperaturen von 120°C mindestens 0,1 S/cm, vorzugsweise mindestens 0,12 S/cm.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann entweder bei Schritt A oder B erfolgen.

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

Sulfate wie: CsHSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, LiHSO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 ,
 RbSO_4 , $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 ,

Phosphate wie $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$,
 $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , LiH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,
 CsH_2PO_4 , CaHPO_4 , MgHPO_4 , HSbP_2O_8 , $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$,

Polysäure wie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), H_xWO_3 ,
 HSbWO_6 , $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$, HTaWO_6 , HNbO_3 , HTiNbO_5 ,
 HTiTao_5 , HSbTeO_6 , $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$, HSbO_3 , H_2MoO_4

Selenite und Arsenide wie $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, UO_2AsO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, KH_2AsO_4 ,
 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$,

Oxide wie Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3

Silikate wie Zeolithe, Zeolithe(NH_4^+), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite,
H-Mordenite, NH_4 -Analcine, NH_4 -Sodalite, NH_4 -Gallate, H-
Montmorillonite

Säuren wie HClO_4 , SbF_5

Füllstoffe wie Carbide, insbesondere SiC , Si_3N_4 , Fasern, insbesondere Glasfasern,
Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von
Polyazolen.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure Additive (0,1-20 wt%, bevorzugt 0,2-15 wt%, ganz bevorzugt 0,2- 10 wt%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902 und Perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent.

Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J.
Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

Trifluomethansulfonsäure, Kaliumtrifluomethansulfonat,
Natriumtrifluomethansulfonat, Lithiumtrifluomethansulfonat,
Ammoniumtrifluomethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat,
Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat,
Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure,
Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat,
Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat,
Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexasulfonat,
Perfluorosulfoimide und Nafion.

Als weiteres kann die Membran auch als Additive enthalten, die die im Betrieb bei
der Sauerstoffreduktion erzeugten Peroxidradikale abfangen (primäre
Antioxidanzien) oder zerstören (sekundäre Antioxidanzien) und dadurch wie in
JP2001118591 A2 beschrieben Lebensdauer und Stabilität der Membran und
Membranelektrodeneinheit verbessern. Die Funktionsweise und molekularen
Strukturen solcher Additive sind in F. Gugumus in Plastics Additives, Hanser Verlag,
1990; N.S. Allen, M. Edge Fundamentals of Polymer Degradation and Stability,
Elsevier, 1992; oder H. Zweifel, Stabilization of Polymeric Materials, Springer, 1998
beschrieben.

Nicht limitierende Beispiele für solche Additive sind:

Bis(trifluormethyl)nitroxid, 2,2-Diphenyl-1-pikrinyldiazyl, Phenole, Alkylphenole,
sterisch gehinderte Alkylphenole wie zum Beispiel Irganox, aromatische Amine,
sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel Chimassorb; sterisch gehinderte
Hydroxylamine, sterisch gehinderte Alkylamine, sterisch gehinderte Hydroxylamine,
sterisch gehinderte Hydroxylaminether, Phosphite wie zum Beispiel Irgafos,
Nitrosobenzol, Methyl-2-nitroso-propan, Benzophenon, Benzaldehyd-tert.-butylnitron,
Cysteamin, Melanine, Bleioxide, Manganoxide, Nickeloxide, Cobaltoxide.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten
Polymerelektrolytmembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei
der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres

Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymerelektroden vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymerelektrode aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung anstelle auf einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt D) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden, da die Membran nicht mehr selbsttragend sein muß. Auch eine solche Membran ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Elektrode die mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,
- B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C, vorzugsweise bis zu 350°C, insbesondere von bis zu 300°C,
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einer Elektrode und
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Schicht.

Die Beschichtung hat eine Dicke zwischen 2 und 300 µm, vorzugsweise zwischen 5 und 250 µm, insbesondere zwischen 10 und 100 µm hat.

Die vorstehend beschriebenen Varianten und bevorzugten Ausführungsformen sind auch für diesen Gegenstand gültig, so daß an dieser Stelle auf deren Wiederholung verzichtet wird.

Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran-Elektroden-Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist, eingebaut werden.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. Hierzu wird gemäß den Schritten A) bis D) eine Membran gebildet und der Katalysator aufgebracht. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Darüber hinaus kann die Bildung der Membran gemäß den Schritten A) bis D) auch auf einem Träger oder einer Trägerfolie erfolgen, die bereits den Katalysator aufweist. Nach Entfernen des Trägers bzw. der Trägerfolie befindet sich der Katalysator auf der erfindungsgemäßen Membran. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine beschichtete Elektrode und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran enthaltend mindestens ein Polymer auf Basis von Polyazolen aufweist. Als Polyazol wird hierbei ein Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II), insbesondere der Formel (III).

Allgemeine Messmethoden:

Messmethode für IEC

Die Leitfähigkeit der Membran hängt stark vom Gehalt an Säuregruppen ausgedrückt durch die sog. Ionenaustauschkapazität (IEC) ab. Zur Messung der Ionenaustauschkapazität wird eine Probe mit einem Durchmesser von 3 cm

ausgestanzt und in ein mit 100 ml Wasser gefülltes Becherglas gegeben. Die freigesetzte Säure wird mit 0,1 M NaOH titriert. Anschliessend wird die Probe entnommen, überschüssiges Wasser abgetupft und die Probe bei 160°C während 4h getrocknet. Dann bestimmt man das Trockengewicht, m_0 , gravimetrisch mit einer Genauigkeit von 0,1 mg. Die Ionenaustauschkapazität wird dann aus dem Verbrauch der 0,1M NaOH bis zum ersten Titrationsendpunkt, V_1 in ml, und dem Trockengewicht, m_0 in mg, gemäss folgender Formel berechnet:

$$IEC = V_1 \cdot 300 / m_0$$

Messmethode für spezifische Leitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiel eingehender erläutert, ohne daß die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

BEISPIELE

Membranherstellung

10g Polybenzimidazole (PBI) mit einer inherenten Viskosität (IV) von 0,92 dl/g erhalten von der Fabrikationsanlage in Rock Hill, USA, werden in einen 100 ml Dreihalskolben vorgelegt, der mit einem mechanischen Rührer, Stickstoff-Einlaß und Auslaß ausgestattet wurde. Dazu werden 90g Polyphosphorsäure (P_2O_5 -

Gehalt=83,4% (Der Gehalt wurde analytisch bestimmt) gegeben. Diese Mischung wird auf 270°C geheizt und dort während 14h gehalten. Das PBI Polymer löst sich komplett in PPA, aber die 10% PBI/PPA Lösung ist sehr hochviskos. Bei dieser Temperatur werden 33,33g einer 85% Phosphorsäure zugegeben. Die so erhaltene Mischung wird unter Rühren während 1h auf 240°C abgekühlt und es entsteht eine homogene, giessfähige Lösung. Die erhaltene 7,5%-ige PBI Lösung in 106,9% PPA wird bei 240°C auf Glasplatten gerakelt, die vorher auf 100°C hochgeheizt wurden. Es wurden Filme mit einer Dicke von 150 µm und 200 µm gerakelt. Diese Filme wurden dann bei Raumtemperatur unter Umgebungsbedingungen während 3 Tagen stehen gelassen. Durch Absorption der Feuchtigkeit aus der Luft hydrolysiert Polyphosphorsäure zu Phosphorsäure. Überschüssige Phosphorsäure wird abgetupft und eine mechanisch stabile Membran bestehend aus dem PBI/Polyphosphorsäure/Phosphorsäure-System erhalten.

Zur Bestimmung der inherenten Viskosität wird ein Teil der Lösung nach der Temperaturbehandlung durch Mischen mit destilliertem Wasser ausgefallen. Das so erhaltene harzförmige Produkt wird filtriert, dreimal mit destilliertem Wasser in einem Knetter gewaschen, neutralisiert mit Ammoniumhydroxid, nochmals dreimal mit Wasser gewaschen und abschliessend bei 120°C und 1 Torr während 16h getrocknet und so ein PBI Pulver erhalten. Das PBI Pulver wird mit einer Konzentration von 0,4 Gew% in 96% Schwefelsäure gelöst und dann die inherente Viskosität mit einem Ubbelohde-Viskosimeter in einem bei 25°C temperierten Bad zu 1,68 dl/g bestimmt.

Bestimmung der Membraneigenschaften

Zur Bestimmung des Säuregehaltes werden die Membranen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gegeben und die freigesetzte Säure gegen 0,1 molare Natronlauge titriert. Nach der Titration werden die Membranen in einem Trockenschrank bei 150°C während 4h getrocknet. Dann wird das Trockengewicht m_0 bestimmt. Der Säuregehalt, gemessen als Verhältnis Molmenge H_3PO_4 pro Wiederholungseinheit Polybenzimidazol (Molmasse PBI = 308 mol/g) wird aus der Menge der bis zum Äquivalentpunkt verbrauchten Lauge und m_0 berechnet.

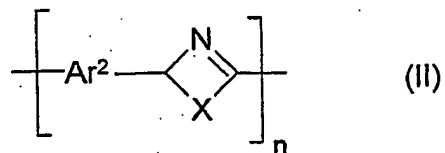
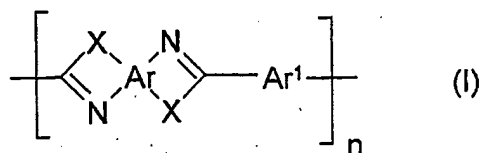
Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines Ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Die Eigenschaften der erfindungsgemässen Membranen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Membran	Membrandicke nach Rakeln [µm]	$n(\text{H}_3\text{PO}_4)/n(\text{PBI})$	Messtemperatur	Spezifische Leitfähigkeit [S/cm]
1	150	13,2	25	0,115
			40	0,099
			60	0,074
			80	0,081
			100	0,101
			120	0,118
			140	0,126
			160	0,128
2	200	14	25	0,115
			40	0,087
			60	0,071
			80	0,080
			100	0,100
			120	0,115
			140	0,124
			160	0,126

Patentansprüche

1. Protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,
 - B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,
 - C) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einem Träger und
 - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.
2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eingesetzte Polyphosphorsäure mit einem Gehalt berechnet als P_2O_5 (acidimetrisch) von mindestens 85% hat.
3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) anstelle einer Lösung des Polymeren eine Dispersion/Suspension erzeugt wird.
4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eingesetzte Polymer wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)

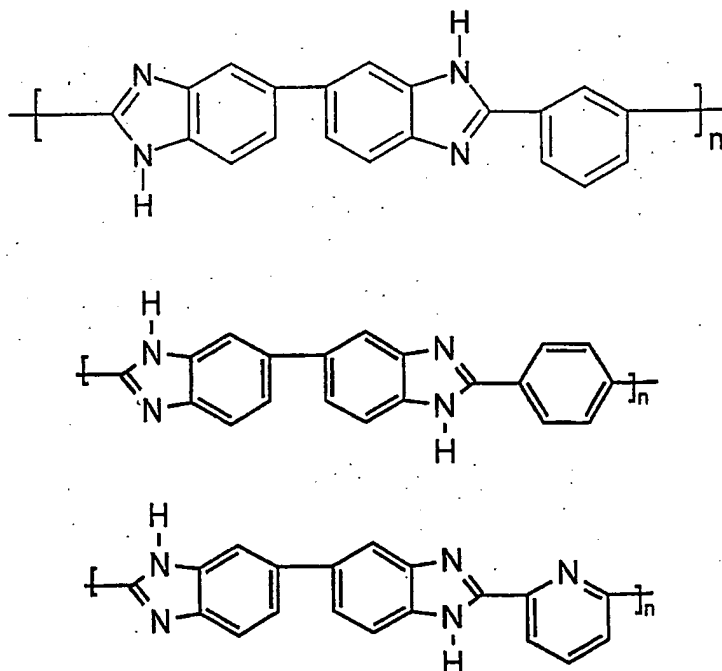


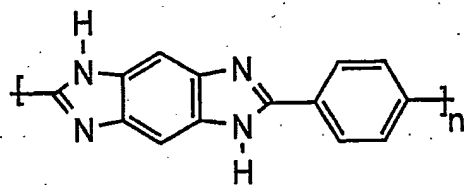
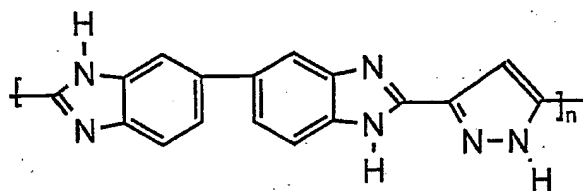
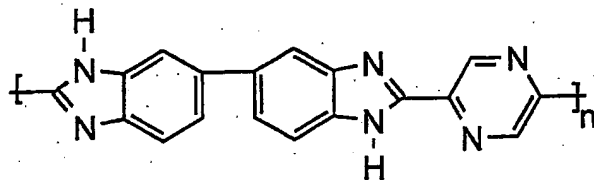
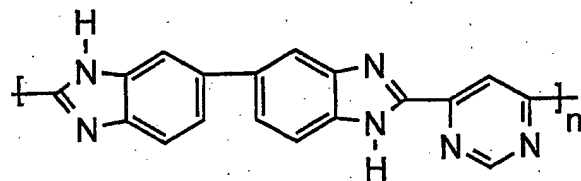
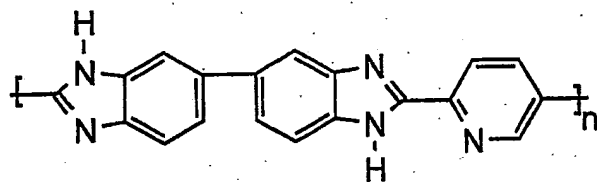
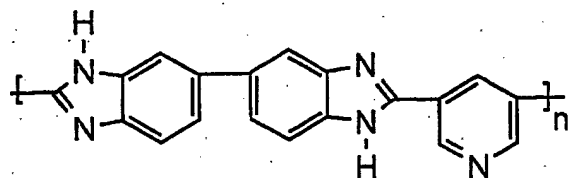
worin

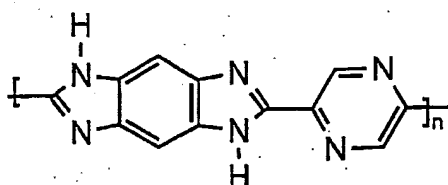
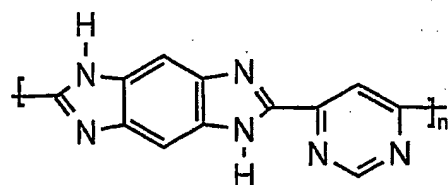
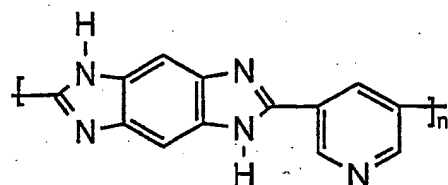
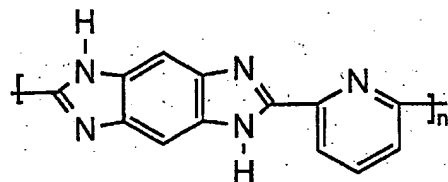
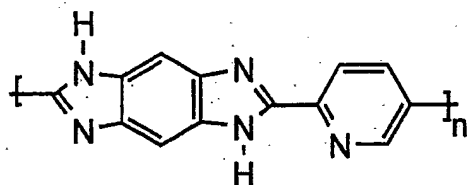
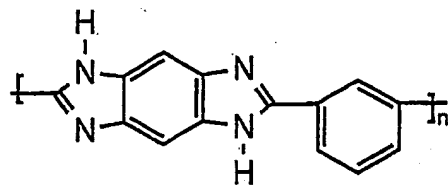
Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

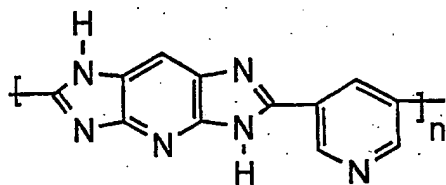
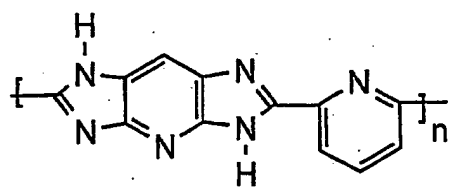
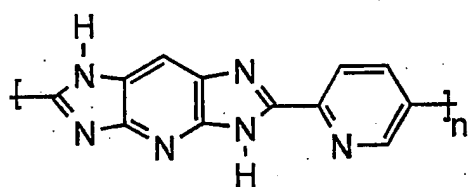
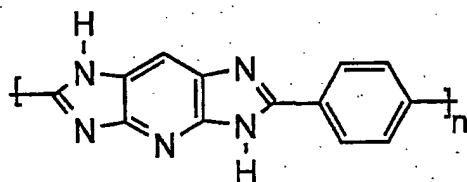
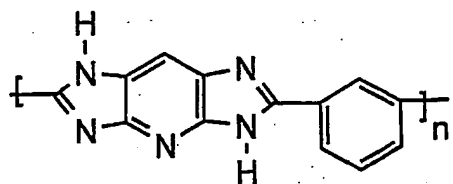
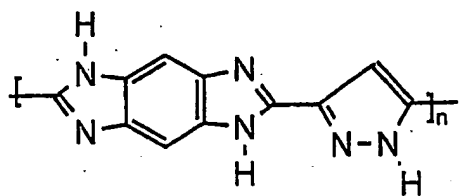
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, enthält.

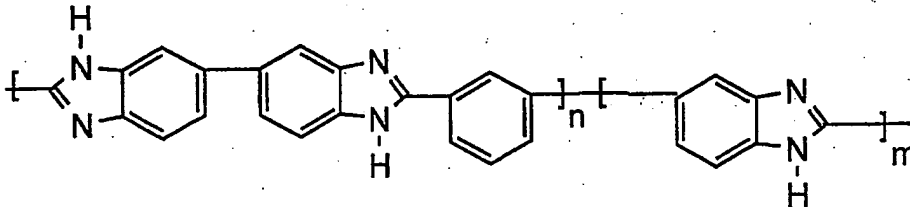
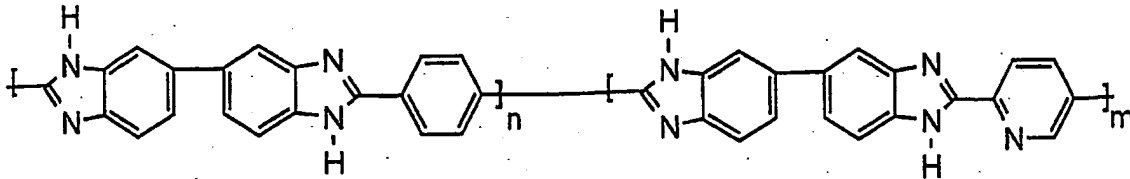
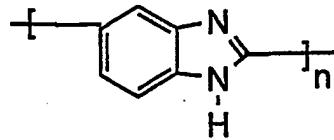
5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polybenzimidazol, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyrene) eingesetzt wird.
6. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eingesetzte Polymer ein oder mehrere wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel











wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, enthält.

7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Schritt B) und vor Schritt C) die Viskosität durch Zugabe von Phosphorsäure eingestellt wird.
8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Zeitdauer behandelt wird bis die Membran selbsttragend ist und ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.
9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und 150°C , vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C , insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C , in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser, verdünnter Phosphorsäure und/oder Wasserdampf erfolgt.

10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 200 Stunden, beträgt.
11. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt D) durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt ist.
12. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt D) durch Einwirken von IR bzw. NIR noch vernetzt ist.
13. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) als Träger eine Elektrode gewählt wird.
14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt C) gebildete Membran eine Dicke zwischen 20 und 2000 μm , vorzugsweise zwischen 30 und 1500 μm , insbesondere zwischen 50 und 1200 μm hat.
15. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt D) gebildete Membran eine Dicke zwischen 15 und 400 μm , vorzugsweise zwischen 20 und 200 μm , insbesondere zwischen 20 und 150 μm , die selbsttragend ist.
16. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schicht enthaltend eine katalytisch aktive Komponente aufweist.
17. Elektrode mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
A) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,
B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,

- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einer Elektrode und
D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Schicht.

18. Elektrode gemäß Anspruch 17, wobei die Beschichtung eine Dicke zwischen 2 und 300 μm , vorzugsweise zwischen 5 und 250 μm , insbesondere zwischen 10 und 100 μm hat.
19. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 17 oder 18 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16.
20. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16.
21. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 17 oder 18.
22. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine weitere Polymermembran auf Basis von Polyazolen und/oder einer Polymerblendmembran enthaltend mindestens ein Polymer auf Basis von Polyazolen enthält.
23. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß einem der Ansprüche 19 bis 22.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/022412 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01D 71/62,
H01M 8/10, C08J 5/22

Avenue, Berkeley heights, NJ 07927 (US). UENSAL, Oemer [TR/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE). KIEFER, Joachim [DE/DE]; Goethestrasse 34a, 65510 Idstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09629

(74) Anwalt: CELANESE VENTURES GMBH; Intellectual Property Group, Industriepark Höchst, gEB. f 821, 65926 FRANKFURT (US).

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. August 2002 (29.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, JP, KR, MX, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
101 44 815.5 12. September 2001 (12.09.2001) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 12. September 2003

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CALUNDANN, Gordon [US/US]; 1275 Rock Avenue, North Plainfield, NJ 07060 (US). SANSONE, Michael, J. [US/US]; 73 Cornell

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



A3

WO 03/022412

(54) Title: PROTON-CONDUCTING MEMBRANE AND THE USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: PROTONLEITENDE MEMBRAN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a novel proton-conducting polymer membrane based on polyazols. Said polymer membrane can be used in a variety of ways due to its outstanding chemical and thermal properties and is especially suitable as a polymer electrolyte membrane (PEM) for producing membrane electrode units for so-called PEM fuel cells.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für sogenannte PEM-Brennstoffzellen eignet.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 - B01D71/62 H01M8/10 C08J5/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D H01M C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 02 071518 A (JORDT FRAUKE ;KIEFER JOACHIM (DE); KRAUS WERNER (DE); PAWLIK JUERG) 12 September 2002 (2002-09-12) the whole document figure 2	1-16, 20, 22, 23
X	US 5 945 233 A (SANSONE MICHAEL J ET AL) 31 August 1999 (1999-08-31) column 3, line 18 - line 51; claims 1, 2, 4, 8-10, 13, 14, 16, 18-21; examples 3, 4	17, 18, 21-23
X	WO 00 39202 A (AXIVA GMBH ;YAMAMOTO TETSU (JP)) 6 July 2000 (2000-07-06) abstract; figures 2, 3 page 5, line 12 - line 18	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 February 2003

Date of mailing of the international search report

26/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goers, B

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 44816 A (AXIVA GMBH ;YAMAMOTO TETSU (JP)) 3 August 2000 (2000-08-03) claims 1,4-7; examples 1,2,5 -----	1
P,A	WO 01 94450 A (STANFORD RES INST INT ;VENTURA SUSANNE C (US); NARANG SUBHASH (US)) 13 December 2001 (2001-12-13) the whole document figure 2 -----	1-23
A	US 5 525 436 A (SAVINELL ROBERT F ET AL) 11 June 1996 (1996-06-11) abstract; figure 1 -----	1-23

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02071518	A	12-09-2002	DE 10109829 A1 WO 02071518 A1	05-09-2002 12-09-2002
US 5945233	A	31-08-1999	AU 7691498 A BR 9811508 A CA 2306481 A1 CN 1280710 T EP 0996990 A1 JP 2001510931 T TW 432743 B WO 9904445 A1	10-02-1999 26-09-2000 28-01-1999 17-01-2001 03-05-2000 07-08-2001 01-05-2001 28-01-1999
WO 0039202	A	06-07-2000	JP 2000195528 A BR 9916818 A CA 2355856 A1 CN 1330677 T WO 0039202 A1 EP 1144485 A1 JP 2002533890 T	14-07-2000 16-10-2001 06-07-2000 09-01-2002 06-07-2000 17-10-2001 08-10-2002
WO 0044816	A	03-08-2000	JP 2000281819 A CA 2360118 A1 WO 0044816 A1 EP 1165670 A1 JP 2002535467 T	10-10-2000 03-08-2000 03-08-2000 02-01-2002 22-10-2002
WO 0194450	A	13-12-2001	AU 6527801 A WO 0194450 A2 US 2002127454 A1	17-12-2001 13-12-2001 12-09-2002
US 5525436	A	11-06-1996	AU 4017595 A DE 29522223 U1 EP 0787369 A1 JP 11503262 T WO 9613872 A1	23-05-1996 14-09-2000 06-08-1997 23-03-1999 09-05-1996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B01D71/62 H01M8/10 C08J5/22

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B01D H01M C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 02 071518 A (JORDT FRAUKE ;KIEFER JOACHIM (DE); KRAUS WERNER (DE); PAWLIK JUERG) 12. September 2002 (2002-09-12) das ganze Dokument Abbildung 2	1-16, 20, 22, 23
X	US 5 945 233 A (SANSONE MICHAEL J ET AL) 31. August 1999 (1999-08-31) Spalte 3, Zeile 18 - Zeile 51; Ansprüche 1, 2, 4, 8-10, 13, 14, 16, 18-21; Beispiele 3, 4	17, 18, 21-23
X	WO 00 39202 A (AXIVA GMBH ;YAMAMOTO TETSU (JP)) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Zusammenfassung; Abbildungen 2, 3 Seite 5, Zeile 12 - Zeile 18	1

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Februar 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/02/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goers, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 44816 A (AXIVA GMBH ;YAMAMOTO TETSU (JP)) 3. August 2000 (2000-08-03) Ansprüche 1,4-7; Beispiele 1,2,5 ---	1
P,A	WO 01 94450 A (STANFORD RES INST INT ;VENTURA SUSANNE C (US); NARANG SUBHASH (US)) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) das ganze Dokument Abbildung 2 ---	1-23
A	US 5 525 436 A (SAVINELL ROBERT F ET AL) 11. Juni 1996 (1996-06-11) Zusammenfassung; Abbildung 1 -----	1-23

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02071518	A	12-09-2002	DE	10109829 A1	05-09-2002
			WO	02071518 A1	12-09-2002
US 5945233	A	31-08-1999	AU	7691498 A	10-02-1999
			BR	9811508 A	26-09-2000
			CA	2306481 A1	28-01-1999
			CN	1280710 T	17-01-2001
			EP	0996990 A1	03-05-2000
			JP	2001510931 T	07-08-2001
			TW	432743 B	01-05-2001
			WO	9904445 A1	28-01-1999
WO 0039202	A	06-07-2000	JP	2000195528 A	14-07-2000
			BR	9916818 A	16-10-2001
			CA	2355856 A1	06-07-2000
			CN	1330677 T	09-01-2002
			WO	0039202 A1	06-07-2000
			EP	1144485 A1	17-10-2001
			JP	2002533890 T	08-10-2002
WO 0044816	A	03-08-2000	JP	2000281819 A	10-10-2000
			CA	2360118 A1	03-08-2000
			WO	0044816 A1	03-08-2000
			EP	1165670 A1	02-01-2002
			JP	2002535467 T	22-10-2002
WO 0194450	A	13-12-2001	AU	6527801 A	17-12-2001
			WO	0194450 A2	13-12-2001
			US	2002127454 A1	12-09-2002
US 5525436	A	11-06-1996	AU	4017595 A	23-05-1996
			DE	29522223 U1	14-09-2000
			EP	0787369 A1	06-08-1997
			JP	11503262 T	23-03-1999
			WO	9613872 A1	09-05-1996